

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07090440  
PUBLICATION DATE : 04-04-95

APPLICATION DATE : 20-09-93  
APPLICATION NUMBER : 05257666

APPLICANT : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD;

INVENTOR : UEDA MASAMI;

INT.CL. : C22C 19/05 H01M 4/86 H01M 8/14

TITLE : METALLIC MATERIAL FOR FUSED CARBONATE TYPE FUEL CELL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a material suitable to separator used for fused carbonate type fuel cell by obtaining optimum materials as a cathode side metal and an anode side metal having specified chemical components, respectively, and cladding both materials.

CONSTITUTION: The cathode side material for fused carbonate type fuel cell is composed, by wt.,  $\leq 0.05\%$  C,  $\leq 2\%$  Si,  $\leq 2\%$  Mn, 15-35% Cr, 1-7% Al,  $\leq 3\%$  Ti, and the balance substantially Ni. The anode side material is composed of, by wt.,  $\leq 0.05\%$  C,  $\leq 2\%$  Si,  $\leq 2\%$  Mn,  $\leq 0.1\%$  Cr, 1-7% Al,  $\leq 3\%$  Ti and the balance substantially Ni. Both materials are clad in direct or through the other metal. By this constitution, the material for separator simultaneously satisfying plural conditions opposite with each other, such as acid resistance, reducing resistance and corrosion resistance, is obtd.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90440

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 19/05	J			
H 0 1 M 4/86	T			
8/14		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-257666

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 植田 雅己

大阪府吹田市南吹田2丁目19-1 住友特

殊金属株式会社吹田製作所内

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 熔融炭酸塩型燃料電池用金属材料

(57) 【要約】

【目的】 熔融炭酸塩型燃料電池用セバレータとしてカソード側用金属材料あるいはアノード側用金属材料として最適の材料の特徴をそれぞれ備えた構成からなる金属材料の提供。

【構成】 Ni 基合金に Al または Al および Ti を添加し、金属間化合物を有することで熔融炭酸塩に対する耐食性が改善されることを知見し、そこでさらに Ni 基合金に Al をはじめ、Ti, Si, Mn などを含有させ、使用環境に適した高温特性を有する金属間化合物を均一に分散させるようにし、さらに酸化および還元雰囲気分離するための部材、すなわちセバレータ材については異なる高温特性を有する Ni 基合金をクラッドすることで、耐酸性と耐還元性という相反する条件と耐食性を同時に満たした材料が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C 0.05wt%以下、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Cr 15～35wt%、Al 1～7wt%、Ti 3wt%以下を含有し、残部がNiおよび不可避の不純物からなる溶融炭酸塩型燃料電池用のカソード側用金属材料。

【請求項2】 C 0.05wt%以下、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Cr 0.1wt%以下、Al 1～7wt%、Ti 3wt%以下を含有し、残部がNiおよび不可避の不純物からなる溶融炭酸塩型燃料電池用のアノード側用金属材料。

【請求項3】 C 0.05wt%以下、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Cr 15～35wt%、Al 1～7wt%、Ti 3wt%以下を含有し、残部がNiおよび不可避の不純物からなるカソード側用金属材料と、C 0.05wt%以下、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Cr 0.1wt%以下、Al 1～7wt%、Ti 3wt%以下を含有し、残部がNiおよび不可避の不純物からなるアノード側用金属材料とが、直接あるいは他金属、合金材料を介してクラッドされている溶融炭酸塩型燃料電池用金属材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、第二世代型として開発されている溶融炭酸塩型燃料電池のセパレータ、マスク材および電極材として利用できる金属材料に係り、Alをはじめ、Ti、Si、Mnなどを含有させた特定組成のカソード側用の高Cr含有Ni基合金とこれよりCrを除いたアノード側用Ni基合金とをクラッドして、耐還元性と耐食性の両方を満足した溶融炭酸塩型燃料電池用金属材料に関する。

## 【0002】

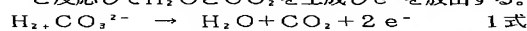
【従来の技術】近年、エネルギー需要の増加に伴い、電力消費量も増加の一途をたどっており、現状の発電方式では賄いきれない状況となりつつあり、新たな発電システムの開発が期待されている。新たな発電システムである燃料電池の種類には、電解質にリン酸水溶液を用いるリン酸型(PAFC)、電解質にジルコニア系のセラミックを用いる固体電解質型(SOFC)、電解質に炭酸リチウム、炭酸カリウム等を用いる溶融炭酸塩型(MCFC)がある。

【0003】ここで、溶融炭酸塩型燃料電池(以下MCFCという)を例にとり、その原理および基本構造を簡単に説明する。図3に示すように、MCFCの構成は、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の溶融炭酸塩を電解質としてリチウムアルミネート等の多孔質物質にしみ込ませた電解質板1の両面を、燃料極(アノード)2と空気極(カソード)3とで挟んだものを単セル4となし、さらに、実用電力を得るためにセパレー

タ5を介して該単セル4を多層に積層し、前記セパレータ5と燃料極(アノード)2の間に形成させる通路空間6には燃料となるH<sub>2</sub>とCOが供給され、セパレータ5と空気極(カソード)3の間に形成させる通路空間7には空気が供給される構成を基本とする。

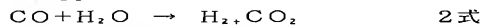
## 【0004】発電の原理は、

(1) 燃料室にH<sub>2</sub>とCOを供給すると、燃料室に入ったH<sub>2</sub>はアノードで1式の反応により電解質中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>と反応してH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>を生成しe<sup>-</sup>を放出する。



(2) e<sup>-</sup>は外部負荷を通してカソードに戻り、発電が行なわれる。

(3) 燃料中のCOは2式によりH<sub>2</sub>O反応して、H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>を生成する。生成されたH<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>は有効利用される。



(4) 空気室に入ったO<sub>2</sub>と1式、2式のリサイクルされたCO<sub>2</sub>はカソードで次式3式の反応によりCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を生成し、電解質中にCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を供給する。



なお、2式は1式で生成されるH<sub>2</sub>Oの有効利用と、CO<sub>2</sub>の3式の利用率補充に活用される。上記の反応は、電解質を溶かした水に、一対の電極を差し込んで電流を流すと、一方の電極表面に水素が発生し、もう一方の電極表面に酸素が発生する、いわゆる水の電気分解反応の逆の反応を応用したものであるといえる。

【0005】さて、上述したMCFCの構成において、特に重要視されるのがセパレータの存在である。セパレータは、炭酸塩に対する耐食性が要求されることから、その材質に、例えばSUS310系などのステンレス鋼や、アノード側の耐食性をより高めるために、ステンレス鋼にNiをクラッドしたもの等を用いるのが一般的である。セパレータの具体的な役割は、単セルを積層する際に各々単セルを仕切る、燃料となるH<sub>2</sub>や、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を補給するためのO<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>の供給路を形成する、燃料となるH<sub>2</sub>と、O<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>を遮断するなどの機能を有するが、ほかにも、電解質板を保持するという役目も担う。

【0006】電解質板を保持するには、予め電解質板の面積を、燃料極や空気極の面積よりも大きくしておくことにより、容易にセパレータとの積層が可能となって、電解質板を保持することができる。その際、電解質板はセパレータ同士の絶縁も兼ねることになるが、セパレータが直接溶融炭酸塩に接触する箇所(以下マスク部という、図3の符号8、9参照)では、著しい腐食が起こることが問題となっている。この腐食の原因は、燃料極側では燃料のH<sub>2</sub>と反応生成物であるH<sub>2</sub>Oが、また、空気極側ではO<sub>2</sub>とリサイクルされたCO<sub>2</sub>が、それぞれ電解質中に面方向に濃淡を生じて、電解質板端部で局部電池が発生することによる。

【0007】局部電池発生の問題については、現段階で

は解決する手段がないため、従来はセパレータが直接溶融炭酸塩に接触する箇所、すなわち図3に示すセパレータ5のマスク部8、9にアルミナイズ処理を施してマスク部の腐食に対処していた。アルミナイズ処理としては、高温での溶融炭酸塩による腐食が極めて少ないアルミ金属間化合物やアルミ酸化物（アルミナ）を溶射法、浸漬法、溶融メッキ法などにより被覆する方法が採られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】MFCの遭遇する環境下において、金属材料は酸化、水素脆化あるいは混合塩腐食に加えて、熱疲労によって一層過酷な条件下にさらされる。Ni、Al相を含有するNi-Al合金膜は、その優れた高温特性から燃料電池への応用が期待され、現在、溶射あるいは鍍金法により作成されている。しかし、現状法では、下地との密着性が悪い、気孔が多いなどの難点があり、耐食性が十分でないなどの問題がある。また、耐酸性と耐還元性という相反する条件と耐食性を同時に満たそうとすれば、高合金化して難加工材になる恐れもあり、高価な材料となる。

【0009】この発明は、公知技術において、溶融炭酸塩に対する耐食性に優れた金属材料がないことに鑑み、上記セパレータ、マスク材、電極材としてカソード側用金属材料あるいはアノード側用金属材料として最適の材料の特徴をそれぞれ備えた構成からなる溶融炭酸塩型燃料電池用金属材料の提供を目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は、溶融炭酸塩に対する耐食性に優れた金属材料がないことを解決すべく、Ni基合金にAlまたはAlおよびTiを添加し、金属間化合物を有することで溶融炭酸塩に対する耐食性が改善されることを知見し、そこでさらにNi基合金にAlをはじめ、Ti、Si、Mnなどを含有させ、使用環境に適した高温特性を有する金属間化合物を均一に分散させるようにし、さらに酸化および還元雰囲気を分離するための部材、すなわちセパレータ材については異なる高温特性を有するNi基合金をクラッドすることで、耐酸性と耐還元性という相反する条件と耐食性を同時に満たした材料が得られることを知見し、この発明を完成した。

【0011】すなわち、この発明は、C 0.05wt%以下、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Cr 15~35wt%、Al 1~7wt%、Ti 3wt%以下を含有し、残部がNiおよび不可避的不純物からなる溶融炭酸塩型燃料電池用のカソード側用金属材料である。また、この発明は、C 0.05wt%以下、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Cr 0.1wt%以下、Al 1~7wt%、Ti 3wt%以下を含有し、残部がNiおよび不可避的不純物からなる溶融炭酸塩型燃料電池用のアノード側用金属材料で

ある。

【0012】さらに、この発明は、C 0.05wt%以下、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Cr 15~35wt%、Al 1~7wt%、Ti 3wt%以下を含有し、残部がNiおよび不可避的不純物からなるカソード側用金属材料と、C 0.05wt%以下、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Cr 0.1wt%以下、Al 1~7wt%、Ti 3wt%以下を含有し、残部がNiおよび不可避的不純物からなるアノード側用金属材料とが、直接あるいは他金属、合金材料を介在してクラッドされている溶融炭酸塩型燃料電池用金属材料を併せて提案する。

【0013】この発明のカソード側用金属材料の組成の限定理由について説明する。Cは、0.05%を超えて含有すると炭化クロムを形成し、耐酸化性を低下させるので0.05%以下とする。また、Tiと結び付き、有効Ti量を減少させる。Siは、耐食性および耐酸化性を改善する効果を有するが、過度に存在するとオーステナイト組織を不安定化し、熱間加工性を害するので2%以下とする。Mnは、オーステナイト形成元素であるとともに、熱間加工性を改善する効果を有するが、耐酸化性をやや悪くするので少ないほうが好ましく、通常のステンレス鋼に含有されている程度で良く、2%以下とする。Crは、耐酸化性の基本成分であり、最小15%の含有を必要とし、しかし35%を超えて添加しても効果が飽和すること、および溶融炭酸塩に対する耐食性が劣化するので、15~35wt%とする。Alは、金属間化合物形成の基本成分であり、最小1%の含有を必要とし、しかし、7%を超えて添加すると加工性が劣化するので1~7%とする。また、この発明の合金が鉄をベースとしないのは、鉄-Cr合金に数%のAlが含有されると加工性が劣化し、かえってコストアップになるためである。Tiは、Alとともに金属間化合物形成の基本成分である。本合金はAl濃度が高いために粗大なAlNの生成は抑制される。しかし、3%を超え添加しても効果が飽和するので3%以下とする。Niは、この発明の金属材料の基幹をなす成分であり、上記の各種成分の含有残余を占める。

【0014】この発明のアノード側用金属材料の組成の限定理由について説明する。Cは0.05%を超えて含有するとTiと結び付き有効Ti量を減少させる。Si、Mn、AlおよびTiは前記カソード側金属材料と同じ理由による。また、Crを含有すると耐還元性が劣化するため、0.1%以下とする。

【0015】

【作用】この発明は、溶融炭酸塩に対する耐食性に優れた金属材料として、Ni基合金にAlまたはAlおよびTiを添加し、金属間化合物を有することで溶融炭酸塩に対する耐食性を改善すると共に、高温強度も向上させ、さらに所定量のCrを含有させて溶融炭酸塩による

酸化性雰囲気に対する耐食性を向上させ、Ti, Si, Mnなどを含有させ、使用環境に適した高温特性を付与したことにより、カソード側金属材料として最適の特性を得ている。また、アノード側金属材料として耐還元性を満足させるため、Crを含有しない上記のAlまたはAlおよびTiを添加したNi基合金が最適である。上記のカソード側またはアノード側金属材料はマスク材としてのみならず、当該合金を粉末化して粉末冶金的製法にてカソード側またはアノード側電極材としてもそれぞれ最適である。さらに、従来セパレータ材としては、Niノーステナイト系ステンレスクラッド材やNiメッキオーステナイト系ステンレスが用いられているが、耐食性や高温強度の面で満足する結果が得られていないが、この発明では、上記の異なる高温特性を有するNi基合金をクラッドすることで、耐酸性と耐還元性という相反する条件と熔融炭酸塩に対する耐食性を同時に満たしており、各金属材料の製造性も良く、両材料のクラッド化並びに加工性も良好でセパレータ材として最適である。

\*

\*【0016】

【実施例】

実施例1

表1にこの発明の効果を実証するために作成した本発明材料および比較材料の試料の化学組成を示す。腐食試験は炭酸塩として $Li_2CO_3 : K_2CO_3 = 62 : 38$ （モル比）を使用し、温度 $680^{\circ}C$ で上記炭酸塩を溶解し、試料合金に塗布し、雰囲気ガスとして、空気（試料No. 1, 4, 5）あるいは $H_2$ ガス（試料2, 3）を使用、200時間にわたって試験した。その結果を図1に示し、横軸の試験時間と縦軸の腐食による減肉厚さとの関係を示す。本発明材料の減肉厚さは約 $5\mu m$ 以下に減少し、耐食性が大幅に向上することを示している。図2に本発明材料No. 1の時効硬化特性を示す。 $650 \sim 700^{\circ}C$ で硬さが最大になっており、機械的的特性の面からも熔融炭酸塩型燃料電池用金属材料として適していることが分かる。

【0017】

【表1】

(単位:wt%)

	No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Al	Ti	備考
本発明	1	0.009	0.43	0.68	bal	29.55	-	5.17	-	カソード側用
	2	0.001	0.25	0.73	bal	-	-	3.85	0.93	アノード側用
	3	0.001	1.72	1.50	bal	-	-	1.09	-	同上
比較例	4	0.044	0.70	0.67	30.34	25.73	bal	-	-	SUS310S
	5	0.039	0.54	1.14	9.52	19.27	bal	-	-	SUS304

【0018】

【発明の効果】セパレータ材として、耐酸性と耐還元性という相反する条件と熔融炭酸塩に対する耐食性を同時に満たそうとすれば、高合金化して難加工材になり、高価な材料となり、また、Niノーステナイト系ステンレスクラッド材やNiメッキオーステナイト系ステンレスでは耐食性や高温強度の面で満足する結果が得られていない。ところが、この発明によるAlをはじめ、Ti, Si, Mnなどを含有させた特定組成のカソード側用の高Cr含有Ni基合金と、これよりCrを除いたアノード側用Ni基合金の異なる高温特性を有するNi基合金をクラッドすることで、耐酸性と耐還元性という相反する条件と耐食性を同時に満たしており、各金属材料の製造性も良く、両材料のクラッド化並びに加工性も良好でセパレータ材として最適である。又、材料の耐食性が向上したことにより、燃料電池の長寿命化が期待で

き、マスク部の従来のアルミナイズ処理が不要となり、電池を安価に提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験時間と減肉厚さとの関係を示すグラフである。

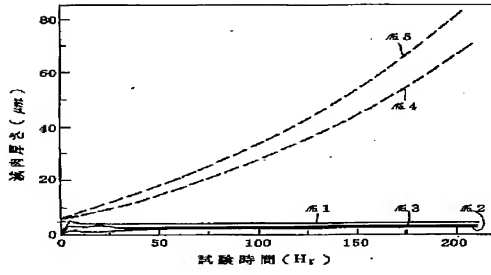
【図2】時効温度と硬さとの関係を示すグラフである。

【図3】熔融炭酸塩型燃料電池の積層構造を示す説明図である。

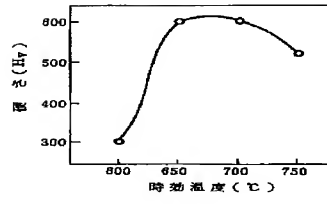
【符号の説明】

- 1 電解質板
- 2 燃料極
- 3 空気極
- 4 単セル
- 5 セパレータ
- 6, 7 通路空間
- 8, 9 マスク部

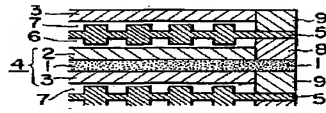
【図1】



【図2】



【図3】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
【部門区分】第 3 部門第 4 区分  
【発行日】平成 13 年 2 月 13 日（2001. 2. 13）

【公開番号】特開平 7-90440  
【公開日】平成 7 年 4 月 4 日（1995. 4. 4）  
【年通号数】公開特許公報 7-905  
【出願番号】特願平 5-257666  
【国際特許分類第 7 版】

C22C 19/05  
H01M 4/86  
8/14

【F I】

C22C 19/05 J  
H01M 4/86 T  
8/14

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 11 月 8 日（1999. 11. 8）

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】ここで、溶融炭酸塩型燃料電池（以下 MCFC という）を例にとって、その原理および基本構造を簡単に説明する。図 3 に示すように、MCFC の構成は、アルカリ金

属および/またはアルカリ土類金属の溶融炭酸塩を電解質としてリチウムアルミネート等の多孔質物質にしみ込ませた電解質板 1 の両面を、燃料極（アノード）2 と空気極（カソード）3 とで挟んだものを単セル 4 となし、さらに、実用電力を得るためにセパレータ 5 を介して該単セル 4 を多層に積層し、前記セパレータ 5 と燃料極（アノード）2 の間に形成させる通路空間 6 には燃料となる  $H_2$  と  $CO$  が供給され、セパレータ 5 と空気極（カソード）3 の間に形成させる通路空間 7 には空気が供給される構成を基本とする。